



(12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89101045.9

[51] Int. Cl.³
C01G 28/00

(43) 公开日 1990年9月19日

[22] 申请日 89.3.9
[71] 申请人 北京有色金属研究总院
地址 北京市新街口外大街2号
[72] 发明人 黎宝良 刘成林 徐菊香 陈建国
迟金利 王敬志 马家华

[74] 专利代理机构 北京市第三专利代理事务所
代理人 虞宝煜 母宗靖

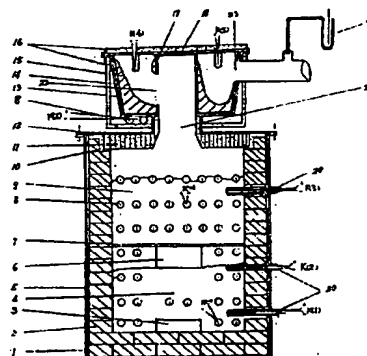
C22B 30/04

说明书页数: 10 附图页数: 2

[54] 发明名称 内热法制取砷的工艺方法及其装置

[57] 摘要

本发明涉及还原法制取砷的工艺方法及其装置。本发明采用钢板做外壳，粘土耐火砖做炉衬，内装串炉丝的高铝试管做发热体的金属砷还原装置。由于该装置取代了传统的铸铁罐，并采用内加热，使成本大幅度下降，耗电仅为2200~3000度/吨砷，且设备投资少，加工简便，炉体寿命长，并可扩大炉体，增加单炉产量。产品质量高，纯度大于99%，由于采用微负压操作，操作稳定，且有利于安全防护。



<17>

(BJ)第1456号

BEST AVAILABLE COPY

1. 一种制取金属砷的工艺方法，将木炭置于内热电炉炉膛上部的还原区，三氧化二砷放在内热电炉炉膛的下部，木炭的温度为600-800℃，三氧化二砷的温度从300℃加热至750℃，使三氧化二砷逐渐挥发至放置木炭的还原区，将三氧化二砷还原成金属砷，砷蒸汽在冷凝区冷凝成α状金属砷，本发明的特征是使反应体系形成微负压。

2. 根据权利要求1的一种制取金属砷的工艺方法，其特征是，木炭与三氧化二砷的重量比为1:5-7。

3. 根据权利要求1的一种制取金属砷的工艺方法，其特征是，反应体系所形成的微负压为-1 ~ -50毫米水柱。

4. 根据权利要求1的一种制取金属砷的工艺方法，其特征是，反应体系所形成的微负压为-5 ~ -10毫米水柱。

5. 根据权利要求1的一种制取金属砷的工艺方法，其特征是，冷凝器的进口温度400~500℃，冷凝器的出口温度为300~350℃。

6. 为实现权利要求1的制取金属砷的工艺方法的一种装置，该装置由电炉和冷凝器13所组成，内热电炉有筒状炉壳1，在炉膛中部装有可拆卸的木炭托7，将炉膛分成上部放置木炭层9的还原区和下部放置三氧化二砷的料层4的区域，在炉体的上顶端安装一个中间有孔21的可拆卸的炉体上盖12，冷凝器13与炉体上盖12连成一体，在冷凝器13底的中间有一孔与炉膛相通，在冷凝器的侧面装有一个冷凝器出气口23，本发明的特征是，所说的电炉为内热电炉，在炉体外壳1内衬有粘土耐火砖层2的炉膛，在放置木

炭的还原区和放置三氧化二砷的区域分别装有均匀分布的加热体，所说的加热体由内串炉丝的一端封闭的高铝瓷管8所组成，冷凝器13为带有一个可拆卸的冷凝器上盖18的盆状体，在所说的冷凝器底的中间孔上装有一个冷凝器内筒17，该内筒横截面的形状和大小与冷凝器底中间孔的形状、大小完全相同，该内筒的顶部紧靠冷凝器上盖18上，内筒的下端与冷凝器底的中间孔相接，内筒的侧面有一孔作为冷凝器的进气口22。

7. 根据权利要求6的一种装置，其特征是，在木炭托7的下方，炉体外壳1的侧面开一个三氧化二砷加料口6，在炉体外壳1的下部的侧面开一个出渣口3。

8. 根据权利要求6的一种装置，其特征是，在炉体外壳1和粘土耐火砖层之间有一珍珠岩填充层5，在炉体上盖12朝炉膛的面粘结一层硅酸铝纤维毡11，在靠近炉体外壳附近填加硅酸铝纤维棉10。

9. 根据权利要求6的一种装置，其特征是，在冷凝器出气口23后安装一个U型压差计19。

10. 根据权利要求6的一种装置，其特征是，在冷凝器13的外部，加一个硅酸铝纤维毡保温罩16，在冷凝器13和硅酸铝纤维毡保温罩16之间安装数个由内串炉丝的高铝瓷管8所组成的加热体，在冷凝器13内安装一个与冷凝器形状相似的冷凝器内衬14。

内热法制取砷的工艺方法及其装置

本发明涉及内热法用碳还原三氧化二砷制取砷的工艺方法及其装置。

砷的制取方法有几种方法，主要有氢还原法、碳还原法和砷铁矿热分解法。

氢还原法是以氢为还原剂，还原三氧化二砷获得砷 (Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8th Edition, 1952, part 17 Arsen, Pages 81-97)。该法的缺点是有爆炸的危险，作为还原剂大量消耗的氢，在许多地方不易得到。美国专利文献US3,567,379提出以氨气为反应试剂的还原方法。在还原的温度下，氨气分解出游离氢，使三氧化二砷还原成砷。该法避免了氢气爆炸的危险，但是工艺过程和设备复杂需要高温，能量消耗大。

含砷矿物的直接热分解法 (有色金属，冶炼部分，1985年N02)，所获得的砷质量差，回收率低，且只适用于一部分矿物原料。

碳还原法 (水口山科技，1978，N01) 是采用木炭作还原剂，还原三氧化二砷制取砷。还原反应是在一高硅耐热铸铁竖罐中进行，高硅耐热铸铁竖罐分上下两层，以炉篦相隔。上层放置木炭，下层安放三氧化二砷。反应时，木炭控制750~800℃，三氧化二砷层控制的温度为400~800℃，将三氧化二砷逐渐升温，使之挥发上升，三氧化二砷

蒸汽与上层木炭反应，生成砷，砷蒸汽挥发到顶部的冷凝器，冷却结晶得到金属砷产品，进行反应时，用工频感应装置对高硅耐热铸铁(RTSI-4)竖罐的上部和下部分别加热控温。这种碳还原法较为简单易行，适应性强，砷的直接回收率在58~79.3%之间。该法的缺点是在高温下砷对高硅耐热铸铁竖罐严重腐蚀，经常更换，被废弃的高硅耐热铸铁竖罐由于含砷，不易回收。该法由于应用工频感应装置外部加热能耗高，一般每吨砷耗电4000~5000度。正由于能耗高，高硅耐热铸铁竖罐经常损坏，而使砷的成本增高。

本发明的目的在于研究出一种能耗少，成本低的制取砷的工艺方法。

本发明的另一个目的是研制出一种专门适应于上述本发明的制取砷的工艺方法的装置，使上述本发明的制取砷的工艺方法能够顺利进行。

本发明制取金属砷的工艺方法是将木炭置于内热电炉炉膛上部的进行还原反应的还原区，三氧化二砷放在内热电炉炉膛的下部(放置木炭的还原区的下方)，使反应体系形成微负压，加热木炭至600~800℃，三氧化二砷的温度从300℃加热至750℃，使三氧化二砷逐渐挥发到放置木炭的还原区，将三氧化二砷还原成金属砷，砷蒸汽于冷凝区冷凝成α金属砷。

为实现上述的制取金属砷的工艺方法，研制出了专门适用于上述工艺方法的装置，该装置由内热电炉和冷凝器13所组成，内热电炉有筒状炉体外壳1，在炉体外壳1内衬

有粘土耐火砖层2的炉膛，在炉膛中部装有可拆卸的木炭托7，将炉膛分成上部的放置木炭层9的还原区和下部的放置三氧化二砷料层4的区域，在放置木炭的还原区和放置三氧化二砷的区域分别装有均匀分布的加热体，所说的加热体由内串炉丝的一端封闭的高铝瓷试管8所组成，在炉体的上顶端安装一个中间有一孔21(作为加料口)的可拆卸的炉体上盖12，冷凝器13与炉体上盖12连成一体，冷凝器13为带有一个可拆卸的冷凝器上盖18的盆状体，在冷凝器13底的中间有一孔与炉膛相通，在所说冷凝器底的中间孔上装有一个冷凝器内筒17，该内筒横截面的形状和大小与冷凝器底中间孔的形状大小完全相同，该内筒的顶部紧靠在冷凝器上盖18上，内筒的下端与冷凝器底的中间孔相接，内筒的侧面有一孔作为冷凝器的进气口22，在冷凝器的侧面装有一个冷凝器的出气口23。

为了更好地使三氧化二砷挥发到被加热的木炭还原区中，使三氧化二砷被还原成金属砷，加热木炭的温度为600~800℃，但以650~700℃为好。木炭的大小为20毫米左右的块状，加入木炭量与加入三氧化二砷的量的重量比为1:5~7。使反应体系所形成的微负压以-1~-50毫米水柱为好，又以-5毫米~-10毫米水柱为更佳。为了使砷蒸汽更好冷凝成α状金属砷，冷凝器的进口温度K(4)为400~500℃，冷凝器的出口温度K(5)为300~350℃。

从冷凝器出气口出来的尾气，通过本领域所属技术人员均知的尾气处理过程，例如经水冷沉降除尘、木炭层过

滤，湿式除尘后的净化除砷的尾气排入烟囱中放空。回收的粉料（三氧化二砷和少量砷）作为原料返回使用。从出渣口 3 排出来的反应后的残渣经焙烧脱砷成无砷残渣弃去，得到的三氧化二砷作为原料返回使用。生产出来的金属砷的纯度大于等于 99%，直接回收率 70~80%，原料三氧化二砷的纯度要求大于 95%（其中 $S \leq 0.3\%$ ， $Sb \leq 0.4\%$ ）。

通常将冷凝器上盖 18 拆下后，通过炉体上顶端的孔 21 加入三氧化二砷，安装上木炭托 7，再由孔 21 加入木炭。为了避免木炭托 7 在加入三氧化二砷时的拆卸，在木炭托 7 的下方炉体外壳 1 的侧面开一个三氧化二砷加料口 6 为好，此时孔 21 只作为木炭加料口。从三氧化二砷加料口 6 加完料后，用法兰垫上浸有耐火粘土泥的石棉绳以螺钉压紧将三氧化二砷加料口 6 密封。木炭托 7 的上方为木炭层 9，其下方为三氧化二砷料层 4。为了便于清理反应后产生的残渣，在炉体外壳 1 的下部的侧面开一个出渣口 3，用上述同样的方法密封。为了消除热膨胀产生的应力在炉体外壳 1 和粘土耐火砖层 2 之间有一珍珠岩填充层 5。为了便于观察反应体系内压力的变化和微负压的控制，在冷凝器出口 23 后安装一个 U 型压差计 19。

为了使炉体上盖能很好地保温在炉体上盖 12 朝着炉膛的面，用 AP-II 耐高温粘合剂（柳州化工三厂产），粘结一层硅酸铝纤维毡 11（首钢耐火材料厂产），在靠近炉体外壳的附近填加硅酸铝纤维棉 10（首钢耐火材料厂产），炉体上盖用法兰垫上浸有 AP-II 型 高温粘合剂（柳州化工三厂

产)的石棉绳以螺钉压紧密封, 冷凝器13的冷凝器上盖18和出流口3同样是用法兰垫上浸有耐火粘土泥的石棉绳以螺钉压紧密封. 为了使冷凝器13有好的保温性能, 在冷凝器13的外部加一个硅酸铝纤维毡保温罩16, 为了使冷凝器13在砷蒸汽到达之前, 使冷凝器的温度达到所需要的冷凝器进出口温度在冷凝器13和硅酸铝纤维毡保温罩16之间安装数个由内串炉丝的高铝瓷试管8组成的加热体, 供冷凝器预加热到所需温度或保温. 为了便于取出产品 α 状金属砷, 在冷凝器13内安装一个与冷凝器形状相似的冷凝器内衬14. 在炉体上的各各适当位置分别安装测定温度的镍铬、镍铝热电偶. 炉体上的热电偶均放在放置热电偶的瓷管20中. 冷凝器热电偶放在与上盖焊接的钢管中. 在本发明的装置中安装了三氧化二砷段测温热电偶K(1)K(2), 木炭段测温热电偶K(3), 冷凝器进口测温热电偶K(4), 冷凝器出口测温热电偶K(5), 三氧化二砷段炉丝温度控制热电偶K(一), 木炭段炉丝温度控制热电偶K(二), 冷凝器保温炉丝温度控制热电偶K(三). 所用的木炭托是在钢管焊接的框架上用铁铬铝丝编织而成的, 其孔眼为15×15毫米. 木炭托固定的方式有二种, 一种是在粘土耐火砖内衬上装有数个高硅耐热铸铁条, 木炭托靠其支撑, 另一种方式是用粘土耐火砖砌成凸沿, 木炭托由凸沿支撑. 内串炉丝的高铝瓷试管(唐山市第十瓷厂出品)所组成的加热体中的炉丝为铁铬铝炉丝, 用瓷管穿在铁铬铝炉丝上绝缘. 炉体外壳1是用普通钢板或铁板焊接而成, 对电炉起支撑和密封作

用。炉体外壳1所衬的粘土耐火砖为柳州耐火材料厂出品。炉体上盖12、冷凝器上盖18均有钢板制成，冷凝器的内筒17由铁板制成。用调整尾气排风机阀门造成炉内体系的微负压。在制取金属砷的过程中从升温到反应结束通常需要8~12小时左右。

本发明的优点就在于：

1. 本发明的工艺方法是采用微负压操作，由于微负压操作，便于控制反应速度，操作稳定，并减少了环境污染，改善了操作环境。

2. 由于本发明的还原制取金属砷的装置是采用内加热的方式，热的利用率高，热损失小，而在已有技术中必须通过厚的炉壳料层进行加热，热损失大能耗高，生产一吨金属砷耗电4000~5000度，而本发明的工艺方法生产一吨金属砷仅消耗2200~3000度，能耗大大降低。再者，由于采取内加热的加热方式可以增加炉膛的体积，提高每炉的产量，而已有技术由于采用外加热的方式，限制了高温耐热铸铁罐的直径的增大，因而限制了单炉产量的增大。

3. 由于在本发明的装置中，以粘土耐火砖砌成炉膛耐三氧化二砷的腐蚀，装置可长期使用，避免了高温耐热铸铁罐的经常更换，设备投资少，降低了金属砷的成本，产品纯度高。本发明的产品 α 状金属砷的纯度为 $As > 99\%$ 。

4. 在本发明装置的冷凝器中增设了冷凝器内衬，便于产品 α 状金属砷的取出，操作方便。

5. 本发明的装置还可用于三氧化二砷的蒸馏提纯。

图1 制取金属砷装置的正视图。

15为冷凝器内冷凝的金属砷

图2 制取金属砷装置的侧视图。

3 为出渣口， 6为三氧化二砷加料口， 8为内串铁铬铝炉丝的高铝试管 20 为放置热电偶的瓷管24为铁铬铝炉丝25高铝瓷试管装入口(钢管)

用以下非限定实施例更具体地描述本发明，本发明的保护范围不受这些实施例的限定。

实施例1

还原金属砷所用的装置如图1、图2所示，炉体外壳为正方形筒状，炉膛的总容积为0.48立方米，由木炭托7分成二个区域，木炭托7的上方放置木炭层9的区域的容积为0.24立方米电炉丝总功率为32千瓦，木炭托7的下方放置三氧化二砷的区域的容积为0.24立方米，电炉丝的总功率为24千瓦。冷凝器的保温电炉丝总功率为4千瓦。

首先从三氧化二砷加料口6加入含三氧化二砷96%的三氧化二砷206公斤，于放置三氧化二砷的区域形成三氧化二砷料层4，将三氧化二砷加料口如上述的方法密封，将冷凝器上盖18取下，通过木炭加料口21加入大小为20毫米左右的块状木炭35公斤，将冷凝器上盖18如上述方法密封。

装料结束后，调节排风机阀门使反应体系呈微负压，加热木炭后使木炭层的温度保持为700℃。加热三氧化二砷料层，三氧化二砷料层的温度K12)到300℃左右时开始还

原，控制反应体系内的压力为-10毫米水柱左右，三氧化二砷蒸汽上升至木炭层而被还原成金属砷，冷凝器进口温度K(4)保持在470℃，而其出口温度K(5)保持在300℃，金属砷蒸汽在冷凝器的内衬中冷凝成α状金属砷，尾气经冷却除尘净化后排入烟囱中。当三氧化二砷段温度K(1)升至700℃时保温半小时后停电降温。从升温到还原反应结束所用时间为8小时。得α状金属砷108公斤，砷的直接回收率71.3%，耗电240度，折合每吨砷耗电2200度。得粉料(三氧化二砷和少量砷)35公斤(尾气净化粉料未计在内)。

金属砷的分析结果如下：

本发明产品	As	Sb	Bi	S
	99.5%	0.094%	0.008%	0.0015%
国家标准	99%	0.4%	0.1%	0.3%

GB3495-83

本发明的α状金属砷完全符合国家标准。

实施例2

所使用的装置和操作的工艺方法基本同实施例1，不同的是加入三氧化二砷的量为199.5公斤，木炭量36公斤，木炭层的温度为720℃，三氧化二砷料层的温度K(2)为350℃开始还原，调节并保持反应体系的压力为-7毫米水柱左右，冷凝器的进口温度K(4)为450℃，其出口温度K(5)为305℃。当三氧化二砷段温度K(1)升至750℃时保温半小时后停电降温。从升温到还原反应结束所用的时间为9.5小时。得到α状金属砷的量115公斤，砷的直接回收率为

78.46%，耗电345度，折合每吨砷3000度，产品砷的含砷量为99.5%，产量质量符合国家标准GB3495-83的要求。

实施例3

所使用的装置和操作的工艺方法基本同实施例1，不同的是加入的三氧化二砷的量为200公斤，木炭量为36公斤，木炭层的温度为650℃，当三氧化二砷料层的温度K(2)为310℃开始还原，调节并保持反应体系的压力为-15毫米水柱左右，冷凝器的进口温度K(4)为485℃，而其出口温度K(5)为320℃，当三氧化二砷段温度K(1)升至740℃时保温半小时后停电降温。从升温到还原反应结束所用时间为11.5小时。产品α状金属砷108.5公斤，砷的直接回收率为74%，出来的粉料（三氧化二砷和少量砷）为28公斤（尾气净化设备内三氧化二砷未计算在内）耗电315度，折合每吨砷耗电2903度。产品质量符合国家标准GB3495-53的要求。

实施例4

所使用的装置和操作的工艺方法基本同实施例1，不同的是加入的三氧化二砷的量为201公斤，木炭的量为38公斤，木炭层的温度为630℃，三氧化二砷料层的温度K(2)为320℃开始还原，调节并保持反应体系的压力为-20毫米水柱，冷凝器的进口温度K(4)为470℃，而其出口温度K(5)为320℃，当三氧化二砷段温度K(1)升至720℃时保温半小时后停电降温。从升温到还原反应结束所用时间为8.5小时，得α状金属砷110公斤，砷的直接回收率为74.5%，出来的料粉（三氧化二砷和少量砷）为35公斤（尾气设备内

三氧化二砷未计算在内), 耗电270度, 折合每吨砷耗电2455度. 产品质量符合国家标准GB3495-S3的要求.

实施例5

所使用的装置和操作的工艺方法基本同实施例1, 不同的是加入的三氧化二砷的量为183公斤, 木炭量为36公斤, 木炭层的温度为680℃, 当三氧化二砷料层的温度K(2)为400℃开始还原, 调节并保持反应体系的压力为-25毫米水柱, 冷凝器的进口温度为500℃, 而其出口温度为350℃, 当三氧化二砷段温度K(1)升至680℃时保温半小时后停电降温. 从升温到还原反应结束所用时间为9小时, 得α状金属砷的量为102公斤, 砷的直接回收率为75.86%, 出来的粉料(三氧化二砷和少量砷)为20.5公斤(尾气净化设备内三氧化二砷未计算在内). 耗电300度, 折合每吨砷耗电2941度. 产量质量符合国家标准GB3495-S3的要求.

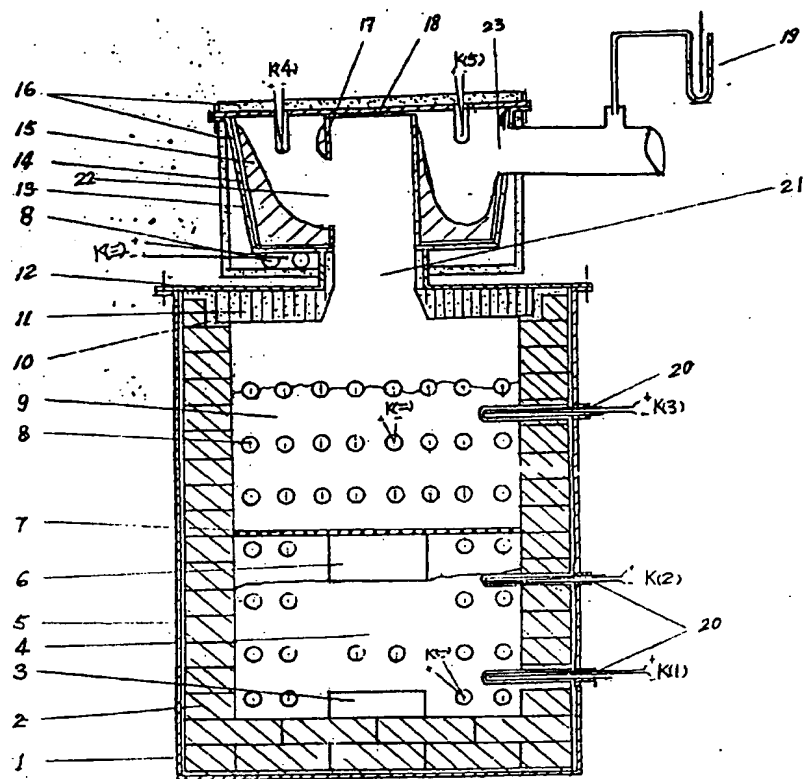
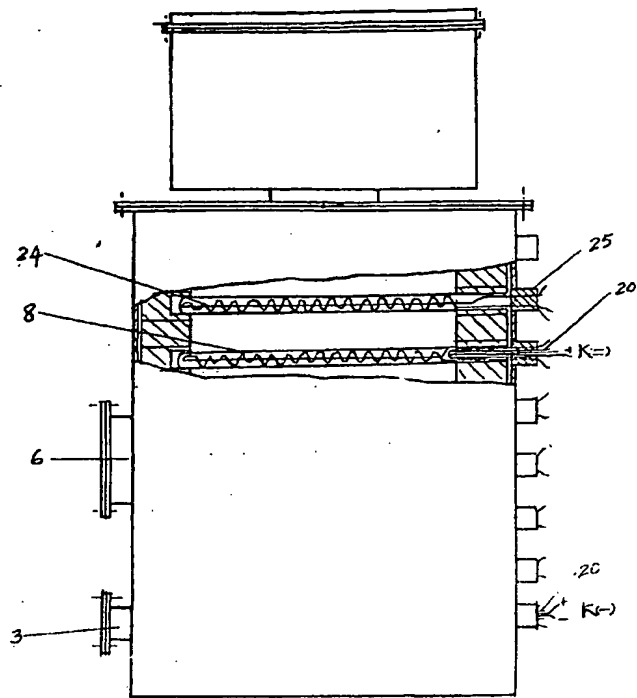


图 1



12 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.